

D1A : DATABASE WPI, Section Ch, Week 198520, Derwent Publication
Ltd., London, GB, Class A18, AN 1985-118716
& JP60058237

- AN - 1985-118716 [20]
- AP - JP19830164771 19830907; JP19830164771 19830907; [Based on J60058237]
- PR - JP19830164771 19830907
- TI - Encapsulation of inorganic fine particles - by adsorbing water-soluble polymer on particles, then coating with polymer obtd. from radical polymerisable monomers
- IW - ENCAPSULATE INORGANIC FINE PARTICLE ADSORB WATER SOLUBLE POLYMER PARTICLE COATING POLYMER OBTAIN RADICAL POLYMERISE MONOMER
- PA - (MITU) MITSUBISHI CHEM IND LTD
- PN - JP60058237 A 19850404 DW198520 004pp
- PN - JP5007063B B 19930128 DW199307 B01J13/14 003pp
- IC - B01J13/02 ; B01J13/14 ; C01B3/15 ; C01F7/02 ; C01G5/02 ; C08F2/44 ; C09C3/10
- AB - J60058237 Method comprises adsorbing water-soluble polymers (I) on inorganic fine particles (II) and then coating the particles with polymers obtd. from radical-polymerisable monomers (III). The adsorption is undergone at two different temps., firstly, at a temp. near the critical temp. below which (I) start to deposit in water, then at a higher temp. than the first step and the critical temp..
- Pref. (II) include silica, alumina, iron oxide, Ti oxide, Ca silicate, Ag iodide, etc. having a particle size of 0.01-100 microns. (I) are, e.g. hydroxypropyl cellulose, ethylhydroxy cellulose, polyvinyl alcohol, etc. having a molecular wt. of more than 2000 (4000-1000000). (III) are, e.g. styrene or its derivs., (meth)acrylic acid or its alkyl esters, acrylamide, acrylonitrile, butadiene, isobutylene, or vinyl acetate.
- ADVANTAGE - Inorganic fine particles are encapsulated effectively and a stable emulsion of the inorganic powder capsules is obtd..(0/0)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-58237

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月4日

B 01 J 13/02
C 01 B 33/159
C 01 F 7/02
C 01 G 5/02
// C 09 C 3/10

8317-4G
7059-4G
7508-4G
6977-4G
7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 無機粒子のカプセル化方法

⑯ 特 願 昭58-164771

⑰ 出 願 昭58(1983)9月7日

⑱ 発 明 者 古 澤 邦 夫 宇都宮市山本町209-3

⑲ 発 明 者 田 川 徹 横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内

⑳ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

無機粒子のカプセル化方法

2 特許請求の範囲

- (1) 無機粒子に水溶性高分子化合物を吸着させ、
次いで、ラジカル重合性モノマーの重合物で
被覆して無機粒子をカプセル化する方法にか
いて、該吸着を先ず該水溶性高分子化合物の
ほぼ下限臨界共溶温度で処理し、次いで、該
処理温度より高温で、かつ該下限臨界共溶温
度より高い温度で処理することを特徴とする
無機粒子のカプセル化方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は無機粒子を高分子化合物でカプセル
化するに当り、そのカプセル化を効率的に行な
わしめる方法に関するものである。従来から無
機粒子のカプセル化には無機粒子と高分子化合
物を混練し高分子をメカノケミカル的に付着さ
せる方法、無機粒子を核とし、その表面に重合

性モノマーをバルクで重合させる方法、或は無
機粒子に高分子溶液を吸着させる方法等が行な
われている。しかし、いずれの場合もカプセル
化しない高分子成分が多く存在し、カプセル化
効率が低い事が問題となっていた。

本発明者らは、先にこのカプセル化反応が予
め無機粒子に水溶性高分子化合物の吸着層を形
成しておくことにより効率よく起こることを見
い出したが、カプセル化された無機粒子のラテ
ックスを安定な分散状態で保持するためには系
中に残存する水溶性高分子化合物を限外濾過等
により除去しなければならず、工業的には更に
改良が望まれていた。

本発明者らはかかる点に留意し、鋭意検討し
た結果、水溶性高分子化合物での吸着処理を温
度を変えて二段階で行なうことにより、効率よ
くカプセル化が行なわれ、しかも、残存する水
溶性高分子化合物の影響なしに安定な分散液が
得られることを見い出し、本発明を完成するに
到った。

即ち、本発明の要旨は、無機粒子に水溶性高分子化合物を吸着させ、次いで、ラジカル重合性モノマーの重合物で被覆して無機粒子をカプセル化する方法において、該吸着を先ず該水溶性高分子化合物のほぼ下限臨界共溶温度で処理し、次いで、該処理温度より高温で、かつ、該下限臨界共溶温度より高い温度で処理することを特徴とする無機粒子のカプセル化方法に存する。

以下、本発明を説明するに、本発明で使用する無機粒子としては、通常、担体、フィラー、磁性体として使用される無機質よりなる、通常0.01〜100μmの粒径を有する粒子、例えばシリカ、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、ゲルカルシウム、酸化銅などがあげられる。

本発明で使用する水溶性高分子化合物は、下限臨界共溶温度を有するものである。

なお、本発明でいう下限臨界共溶温度とは、水溶性高分子化合物の水溶液において水溶性高分子化合物がそれ以上の温度では溶解度が下が

り水溶液から析出してくる限界温度のことである。この様な下限臨界共溶温度を持つ水溶性高分子化合物としては、分子量2000以上、好ましくは、4000〜100万の、例えば、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

無機粒子に下限臨界共溶温度を持つ水溶性高分子化合物を吸着させる方法としては、無機粒子を水中に懸濁させ、これを吸着させる水溶性高分子化合物のほぼ下限臨界共溶温度を保つ。通常、下限臨界共溶温度から約10%低い温度、好ましくは、約5%低い温度乃至下限臨界共溶温度から約5%高い温度の範囲に保つ。

一方、当該下限臨界共溶温度を持つ水溶性高分子化合物の水溶液を調製し、その濃度を、無機粒子懸濁液に添加後の濃度が飽和吸着平衡濃度以上となる様な濃度に調整する。

ここで言う飽和吸着平衡濃度とは、その温度において無機粒子に対し水溶性高分子化合物が

飽和吸着したときに系中に残存する水溶性高分子化合物の最低濃度を示す。このように調製された水溶性高分子化合物の水溶液を無機粒子懸濁液と同一温度に保ち、これに無機粒子懸濁液を添加し、1〜2時間攪拌することにより第1段目の吸着処理を行なう。

次いで、この系を昇温し、第1段目の吸着処理温度より高い温度で、望ましくは、下限臨界共溶温度から5%以上高い温度で（従つて、第1段目の吸着処理温度を、前述のように下限臨界共溶温度より5%より高い温度で行なつた場合は、第2段目の処理温度は下限臨界共溶温度から5%高い温度よりもさらに高い温度を採用する。）通常、100%以下、好ましくは、50%以下の範囲の温度で、3〜20時間攪拌することにより無機粒子に水溶性高分子化合物の吸着層を形成する。

一般に下限臨界共溶温度は巾をもつ。従つて、本発明において、例えば、「下限臨界共溶温度から5%高い温度」は、「該温度巾の上限温度

から5%高い温度」を意味し、また、「下限臨界共溶温度から5%低い温度」は、「該温度巾の下限温度から5%低い温度」を意味することとする。

この様にして得られた水溶性高分子化合物の吸着層を有する無機粒子懸濁液中にラジカル重合性モノマー、開始剤、更に必要に応じて乳化剤等を加え、乳化重合を行えば効率良くカプセル化した無機粒子を得ることができる。

ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、スチレンまたはその誘導体、アクリル酸またはそのアルキルエステル、メタクリル酸またはそのアルキルエステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、ブタジエン等のジエン系化合物、イソブチレン、酢酸ビニル等が挙げられる。

これらは単独でもまた混合物ともに使用することができ、混合物として使用した場合は混合した成分の共重合体が形成される。

開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸カリウムとチオ硫酸ソーダの組合せ等、

一般的な乳化重合用開始剤が挙げられる。

また、乳化剤としては、例えば、ドデシル硫酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ドデシルトリエチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

乳化重合は、既知の方法、例えば開始剤として過硫酸カリウムを用いた場合にはその分解温度以上の温度で数時間～24時間反応を行なえばよい。

重合物の具体例としては、分子量4000以上の、例えば、ポリステレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリイソブチレン、ポリ酢酸ビニルもしくはそれらの共重合体が好適に使用される。

この様にして得られたカプセル化無機粒子は単分散性の高い安定な複合ラテックスを形成する。

次に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。なお、以下の例では「部」及び

「%」は特に明記されない限り「重量部」及び「重量%」を示す。

実施例1

1Lのビーカーに、水、アンモニア水、エタノールを容量比で2:2:5の割合で総量が550mlになる様に加えて60℃に昇温した。この混合液に50mlのオイルけい酸エチルを加えて攪拌後放冷し、透析滅菌して固形分7.9%粒子径1900Åのシリカコロイドを得た。

一方、ヒドロキシプロピルセルロース(日本曹達精製、BPO-M:分子量30万、下限臨界共溶温度48~50℃)の0.05%水溶液10mlを調製し、これを45℃に保ち、これに同温度に保つた固形分濃度5.0%に希釈したシリカコロイド10mlを加え1時間攪拌し第1段目の吸着処理を行なつた。次いで系の温度を55℃に昇温し攪拌を19時間続け第2段目の吸着処理を行なつた後系を室温にまで放冷した。この溶液を固形分濃度0.4%となる様に希釈し、その10mlを50ml密栓つき重合瓶に入れ、ス

チレン0.83mol/L、過硫酸カリウム0.0035mol/Lを加え55℃で24時間乳化剤フリーの系で転倒攪拌により重合を行なつた。得られた複合ラテックスの安定性を表1に示した。

実施例2

第2段目の吸着処理及び重合を70℃で行なつた以外は実施例1と同様に吸着処理及び重合を行なつた。

得られた複合ラテックスの安定性を表1に示した。

実施例3

無機粒子としてアルミナゾル(日産化学製品)を使用した以外は実施例2と同様にして吸着処理及び重合を行なつた。

得られた複合ラテックスの安定性を表1に示した。

実施例4

灰化カリウムの $4.0 \times 10^{-4} M$ 濃度溶液100mlをビーカーにとり、激しく攪拌しながら、 $2.0 \times 10^{-4} M$ 濃度の硝酸銀溶液100mlを徐々に

添加し、更に80℃で4時間熟成後透析精製して灰化銀ゾルを得た。このように調製された灰化銀ゾルを無機粒子として使用した以外は実施例2と同様に吸着処理及び重合を行なつた。

得られた複合ラテックスの安定性を表1に示した。

比較例1

吸着処理を55℃一度で行なつた以外は実施例1と同様に吸着、重合を行なつた。

得られた複合ラテックスの安定性を表1に示した。

表1に示すごとく一般法では系中に残存する水溶性高分子化合物の濃度が低下しないため、無生成ポリマーの混入が生起している。

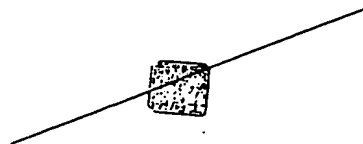


表 /

	凝集の有無	日後の安定性 (25℃)
実施例 /	無	○
2	/	○
3	/	○
4	/	○
比較例 /	有	× (二相分離)

EUROPEAN PATENT OFFICE

D 2

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60058237
PUBLICATION DATE : 04-04-85

APPLICATION DATE : 07-09-83
APPLICATION NUMBER : 58164771

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM IND LTD;

INVENTOR : TAGAWA TORU;

INT.CL. : B01J 13/02 C01B 33/159 C01F 7/02 C01G 5/02 // C09C 3/10

TITLE : ENCAPSULATION OF INORGANIC PARTICLE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a stable dispersion without receiving the influence of a water soluble high-molecular compound by performing efficient encapsulation, in a method for coating the water soluble high-molecular compound after adsorption with a radical polymer, by performing adsorbing treatment in two stages while a temp. is changed.

CONSTITUTION: An inorg. particles is suspended in water and the almost lower limit critical temp. of a water soluble high-molecular compound having a lower limit critical consolute temp. for adsorbing said particle is held. On the other hand, an aqueous solution of the aforementioned high-molecular compound is prepared and the concn. thereof is set so that a concn. after said compound is added to the inorg. particles suspension is a saturation adsorption equilibrium concn. or more. This aqueous solution is held to the same temp. as the aforementioned inorg. particle suspension while the inorg. particle suspension is added to the aqueous solution to perform first stage adsorbing treatment under stirring. Subsequently, by raising the temp. of the resulting system under stirring, an adsorbing layer of the water soluble high-molecular compound is formed to the inorg. particle. A radical polymerizable monomer, an initiator, if necessary, an emulsifier are added to the obtained particle suspension and emulsion polymerization is performed to obtain an encapsulated particle.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

Volltext übersetzen = Inland